

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294705

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl. C08J 9/36
B01D 71/26
B01D 71/82
C08F 8/36
H01B 1/06
H01M 8/02
// C08J 5/22
H01M 10/40
C08L 23:00

(21)Application number : 2000-115870

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 12.04.2000

(72)Inventor : FUJITA SHIGERU
ABE MASAO
YOSHII KEISUKE
YAMAMURA TAKASHI

(54) POROUS PROTON-CONDUCTIVE MEMBRANE AND PROTON- CONDUCTIVE FILM
OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous aliphatic hydrocarbon polymer membrane having a high proton conductivity and useful as an electrolyte membrane and to provide a film obtained therefrom.

SOLUTION: The proton-conductive porous membrane provided is a porous aliphatic hydrocarbon polymer membrane having a sulfo group content of 1.5-5.0 meq/g. The porous proton-conductive membrane is melted to collapse its cells, thus giving a proton-conductive film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294705
(P2001-294705A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | データベース* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 9/36 | C E S | C 0 8 J 9/36 | C E S 4 D 0 0 6 |
| B 0 1 D 71/26 | | B 0 1 D 71/26 | 4 F 0 7 1 |
| | 5 0 0 | 71/82 | 5 0 0 4 F 0 7 4 |
| C 0 8 F 8/36 | | C 0 8 F 8/36 | 4 J 1 0 0 |
| H 0 1 B 1/06 | | H 0 1 B 1/06 | A 5 G 3 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-115870(P2000-115870)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000.4.12)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 藤田 茂

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 阿部 正男

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性多孔性膜とそれより得られるプロトン伝導性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 高いプロトン伝導性を有し、電解質膜として有用な脂肪族炭化水素重合体多孔質膜とそれより得られるフィルムを提供する。

【解決手段】 本発明によれば、1.5～5.0ミリ当量/gのスルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜からなることを特徴とするプロトン伝導性多孔質膜が提供される。更に、本発明によれば、このようなプロトン伝導性多孔質膜を溶融させ、空孔を閉塞してなるプロトン伝導性フィルムが提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1.5～5.0ミリ当量/gのスルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜からなることを特徴とするプロトン伝導性多孔質膜。

【請求項2】脂肪族炭化水素重合体多孔質膜がポリオレフィン樹脂多孔質膜である請求項1に記載プロトン伝導性多孔質膜。

【請求項3】脂肪族炭化水素重合体多孔質膜が超高分子量ポリエチレン樹脂多孔質膜である請求項1に記載プロトン伝導性多孔質膜。

【請求項4】空孔率20～80%を有する請求項1に記載プロトン伝導性多孔質膜。

【請求項5】スルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜が脂肪族炭化水素重合体多孔質膜を気相スルホン化してなるものである請求項1に記載のプロトン伝導性多孔質膜。

【請求項6】請求項1から5のいずれかに記載のプロトン伝導性多孔質膜を溶融させ、空孔を閉塞してなるプロトン伝導性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロトン伝導性の多孔質膜とこれより得られるフィルムに関する。本発明によるこのような多孔質膜とフィルムはいずれも、プロトン伝導性にすぐれており、キャパシタにおけるセパレータや燃料電池におけるプロトン交換膜として好適に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】従来、プロトン伝導性膜は、イオン交換膜や温度センサー等の用途に用いられているが、近年、キャパシタにおけるセパレータや固体高分子型燃料電池における固体電解質膜としての用途においても注目を集めている。例えば、デュボン社のナイオンを代表とするスルホン酸基含有フッ素樹脂膜は、電気自動車用燃料電池における固体電解質としての利用が検討されているが、従来より知られているこれらのフッ素樹脂系プロトン伝導性膜は、価格が非常に高いという欠点がある。プロトン伝導性膜を燃料電池やキャパシタ等の新たな用途において実用化を図るには、プロトン伝導性を高く、しかも、価格を低くすることが不可欠である。

【0003】そこで、従来、フッ素樹脂系以外の材料からなるプロトン伝導性固体電解質として、ポリエーテルケトンやポリベンゾイミダゾールをスルホン化してなり、電導度が $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 程度のものが提案されているが（「高分子」第4巻2月号第72～76頁）、ポリオレフィン樹脂を基材とするプロトン伝導性の多孔質膜やフィルムは、従来、知られていない。

【0004】上記プロトン伝導性固体電解質におけるように、多孔質膜やフィルムにプロトン伝導性を付与するためには、多孔質膜やフィルムは、その中にプロトン発

生源又は輸送サイトを有することが必要であり、そのようなプロトン発生源又は輸送サイトとしては、従来、硫酸基、リン酸基、スルホン酸基等の強酸基が知られているが、スルホン酸基がその代表例である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、プロトン伝導性固体電解質における上述した問題を解決するために鋭意研究した結果、脂肪族炭化水素重合体多孔質膜を気相スルホン化することによって、内部まで均一にスルホン化することができ、かくして、所定のスルホン酸基を有せしめた多孔質膜は、親水性にすぐれて共に、高いプロトン伝導性を有することを見出し、本発明に至ったものである。

【0006】即ち、本発明は、高いプロトン伝導性を有し、電解質膜として有用な脂肪族炭化水素重合体多孔質膜とそれより得られるフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、1.5～5.0ミリ当量/gのスルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜からなることを特徴とするプロトン伝導性多孔質膜が提供される。更に、本発明によれば、このような空孔を有するプロトン伝導性多孔質膜を溶融させ、その空孔を閉塞してなるプロトン伝導性フィルムが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、スルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜は、脂肪族炭化水素、例えば、 α -オレフィンや共役ジエンの単独重合体又は共重合体からなり、分子中にスルホン酸基を有するものであり、上記単独重合体又は共重合体は、その水添物も含むものとする。

【0009】上記脂肪族炭化水素重合体の具体例として、例えば、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン、ノルボルレン等の脂環式不飽和炭化水素、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン等の（共）重合体、即ち、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂や、また、エチレン-プロピレンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム、ノルボルネンゴム等のエラストマーやそれらの水添物を挙げることができる。これらの重合体は、単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。本発明によれば、これらのなかでも、特に、ポリオレフィン樹脂、特に、高強度多孔質膜を得ることができ、また、スルホン化による強度低下を引き起こし難い重量平均分子量50万以上、好ましくは、100万以上の超高分子量ポリエチレン樹脂が好適に用いられる。

【0010】本発明によれば、スルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜は、脂肪族炭化水素重合体多孔質膜を気相スルホン化することによって得ることが

できる。脂肪族炭化水素重合体多孔質膜は、乾式製膜法、湿式製膜法等、従来より知られている方法にて得ることができる。多孔質膜の製造の途中で、必要に応じて、延伸等の処理を行なってもよい。

【0011】多孔質膜の気相スルホン化は、多孔質膜を三酸化硫黄ガスでスルホン化する方法であり、多孔質膜を形成する脂肪族炭化水素重合体中のC-H結合へのS_{O₃}挿入反応であり、これによってスルホン酸基(-S_{O₃}H)を多孔質膜に導入する。

【0012】このような多孔質膜の気相スルホン化を行なうには、例えば、ロール状シートの繰り出し機構、引き取り機構、シート導入窓、導出窓と、三酸化硫黄の貯蔵槽からの三酸化硫黄ガスと乾燥空気とを混合して導入するための導入口とを備えた密閉式ステンレス製反応容器を用いるのが好ましい。更に、この反応容器には、三酸化硫黄ガスを反応容器から回収するための装置を有せしめると共に、ブローにて三酸化硫黄ガスを上記反応容器と配管との間を循環させることができるものであることが好ましい。

【0013】このような装置を用いて、多孔質膜を気相スルホン化するには、上記三酸化硫黄の貯蔵槽を適宜温度(例えば、40℃)に加熱し、γ型三酸化硫黄ガスを発生させ、これと乾燥空気とを混合して、適宜の三酸化硫黄ガス濃度を有する混合気体を得、これをブローにて上記反応容器に送入し、他方、上記繰り出し機構にて多孔質膜の連続シートを所定の速度で反応容器内を通過させて、所定の時間、所定の温度で多孔質膜を三酸化硫黄ガスに接触させればよい。ここに、上記多孔質膜のシートの送り速度、三酸化硫黄ガスの濃度、反応容器内の温度等を制御することによって、多孔質膜のスルホン化の程度を調整することができる。

【0014】多孔質膜のシートの送り速度は、通常、0.1～1.0m/分の範囲から選ばれ、三酸化硫黄ガス濃度は、通常、10～60体積%の範囲から選ばれ、反応容器内の温度は、通常、室温から90℃の範囲で選ばれ、多孔質膜のシートの送り速度が遅いほど、三酸化硫黄ガス濃度が高いほど、また、反応容器内の温度が高いほど、多孔質膜はより高度にスルホン化される。多孔質膜のスルホン化の程度と生産性を考慮して、最適な条件が選ばれる。

【0015】本発明に従って、多孔質膜の内部まで均一に気相スルホン化を行なうには、多孔質膜は、通常、20～80%の範囲の空孔率を有することが好ましく、特に、30～75%の範囲の空孔率を有することが好ましい。多孔質膜の空孔率が20%よりも小さいときは、膜内部のスルホン化が十分でなく、他方、多孔質膜の空孔率が80%よりも大きいときは、多孔質膜の強度が十分でなく、取り扱いに不便であり、また、スルホン化して得られる多孔質膜も、実用的な強度が十分でない。

【0016】このようにして、多孔質膜を気相スルホン

化した後、得られたスルホン化多孔質膜を水、アルコール、エーテル等で洗浄して、上記スルホン化処理工程にて付着した硫酸を除去した後、フラスコ焼脱及びイオンクロマトグラフィーにて硫黄含有量を測定すれば、これに基づいて、スルホン化多孔質膜の有するスルホン酸基含有量を求めることができる。

【0017】このようにして得られるスルホン化多孔質膜の空孔率は、通常、20～80%の範囲であり、好ましくは、30～75%の範囲である。スルホン化多孔質膜の空孔率が20%よりも小さいときは、親水性が乏しいので、電導度も小さく、プロトン伝導性多孔質膜として実用性がない。他方、スルホン化多孔質膜の空孔率が80%よりも大きいときは、強度に劣る。また、スルホン化多孔質膜の厚みは、特に、限定されるものではないが、通常、1mm以下であり、好ましくは、5～500μmの範囲である。更に、スルホン化多孔質膜の有する空孔の平均孔径も、特に、限定されるものではないが、通常、0.0001～100μmの範囲であり、好ましくは、0.001～60μmの範囲である。

【0018】本発明によれば、スルホン化多孔質膜のスルホン酸基含有量は、通常、1.5～5.0ミリ当量/gの範囲であり、好ましくは、2.0～4.0ミリ当量/gの範囲である。スルホン化多孔質膜のスルホン酸基含有量が1.5ミリ当量/gよりも小さいときは、多孔質膜の親水性が十分でないで、水蒸気、水、電解液等が多孔質膜中に浸透し難く、また、十分なプロトン伝導性をもたない。しかし、多孔質膜のスルホン酸基含有量が5.0ミリ当量/gよりも大きいときは、多孔質膜が脆くなる等、機械的性質が損なわれる。

【0019】本発明によるスルホン化脂肪族炭化水素重合体多孔質膜は、高いプロトン伝導性を有する。しかし、このようなプロトン伝導性多孔質膜は、これを燃料電池用セパレーターに用いずば、ガスのクロスリークが起りやすい等の問題がある。従って、このような用途には、得られたプロトン伝導性多孔質膜を適宜の手段にて加熱、溶融させ、その空孔を閉塞して、プロトン伝導性フィルムとすることができ。

【0020】このような本発明によるプロトン伝導性無孔性フィルムも、高いプロトン伝導性を有すると共に、ハンドリング性にもすぐれている。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。多孔質膜の気相スルホン化は、前述したように行ない、反応容器内の多孔質膜のシートの送り速度、三酸化硫黄ガスの濃度、反応容器内の温度等を制御して、多孔質膜のスルホン化の程度を調整した。また、以下において、用いた多孔質膜の特性や、得られたスルホン化多孔質膜の特性は、次のようにして評価した。特性の評価に用いたスルホン化多孔質膜は、スルホン化処理時に

付着した硫酸を除去するため、水洗した後、エチルエーテルにて3回以上洗浄し、その際、エーテル洗浄液がpH試験紙を変色させなくなるまで洗浄した。

【0022】(多孔質膜又はフィルムの厚み) $1/1000$ シックネスゲージで測定した。

(多孔質膜の空孔率) 多孔質膜の単位面積 S 当たりの重量 W 、平均厚み t 及び密度 d から下式にて算出した。

【0023】空孔率(%) = $(1 - (104W/S/t/d)) \times 100$

(スルホン化多孔質膜のスルホン酸基含有量) フラスコ燃焼法にてスルホン化多孔質膜を酸素ガス存在下に燃焼させ、吸収液に吸収させ、硫黄をすべて硫酸に変えた後、イオンクロマトグラフィーにより硫酸量を定量し、これより硫黄含有量(S 重量%)を測定した。この硫黄含有量から次式に従ってスルホン酸基含有量を求めた。

【0024】スルホン酸基含有量(ミリ当量/g) = $10S$ (重量%) / 32

測定された硫黄が、硫酸によるものでなく、スルホン酸基に由来するものであることは、多孔質膜の赤外線吸収スペクトル分析によって、 1174 cm^{-1} 付近と 1037 cm^{-1} 付近に2つのピークがあり、 887 cm^{-1} 付近にはピークがないことから確認することができた。

【0025】(赤外線吸収スペクトル) フーリエ変換IRスペクトロメーターFTS-40 (Bio-Rad) を用い、多孔質膜をそのまま試料として、ATR法によって表面の赤外線吸収スペクトルの測定を行い、また、顕微赤外法によって断面の赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。

【0026】(電導度) ヒューレットパッカード社LCRメーターHP4284Aを用いて、複素インピーダンス法にて、電極間に断面が 1 cm 角の試料を挟み、温度 25°C 、相対湿度 50% の条件下で電導度を測定した。

【0027】実施例1
重量平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレン樹脂(融点 136°C) 15 重量部と流動パラフィン(凝固点 -15°C 、 40°C における動粘度 59 cSt) 85 重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを二軸混練機にて 160°C で約5分間、溶解混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒(流動パラフィン)との混練物を得た。この混練物を急冷しながら、厚さ 5 mm のゲル状シートに成形した。

【0028】次いで、このシートを約 120°C の温度で厚みが 1.5 mm になるまで熱プレスで圧延した後、 n -ヘプタンに浸漬し、脱溶媒して、膜厚 $850\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 60% 、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 換算ガーレ値 130 の多孔質膜を得た。

【0029】次いで、この多孔質膜をステンレス製密閉反応容器内に導き、三酸化硫黄ガス濃度 20 体積%の条件下、 60°C で 15 分間、気相スルホン化処理を行なって、スルホン酸基含有量 2.2 ミリ当量/g、膜厚 830

μm 、空孔率 53% 、電導度 $2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ のスルホン化多孔質膜を得た。また、この多孔質膜は、十分な親水性と強度を有するものであった。

【0030】実施例2
ノボルネンの開環重合体の粉末(アトケム社製商品名ノソレックスNB、重量平均分子量 200 万以上) 3 重量%と重量平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレン樹脂(融点 136°C) 97 重量%とからなる樹脂組成物 15 重量部と流動パラフィン(凝固点 -15°C 、 40°C における動粘度 59 cSt) 85 重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを二軸混練機にて 160°C で約5分間、溶解混練して、上記樹脂組成物と溶媒(流動パラフィン)との混練物を得た。この混練物を急冷しながら、厚さ 5 mm のゲル状シートに成形した。

【0031】次いで、このシートを約 120°C の温度で厚みが 1 mm になるまで熱プレスで圧延した後、約 125°C の温度で縦横 3×3 倍に同時 2 軸延伸し、この後、 n -ヘプタンに浸漬し、脱溶媒して、膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 55% 、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 換算ガーレ値 460 の多孔質膜を得た。

【0032】次に、この多孔質膜をステンレス製密閉反応容器内に導き、三酸化硫黄ガス濃度 30 体積%の条件下、 70°C で 20 分間、気相スルホン化処理を行なって、スルホン酸基含有量 3.7 ミリ当量/g、膜厚 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 45% 、電導度 $3 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ のスルホン化多孔質膜を得た。また、この多孔質膜は、十分な親水性と強度を有するものであった。

【0033】実施例3
実施例1で得たスルホン化多孔質膜を 180°C で3分間、熱プレスし、その空孔を閉塞して、膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の無孔質フィルムを得た。このフィルムは、 $4 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ の電導度を有し、また、十分な強度を有するものであった。

【0034】実施例4
実施例2で得たスルホン化多孔質膜を 180°C で3分間、熱プレスし、その空孔を閉塞して、膜厚 $400\text{ }\mu\text{m}$ の無孔質フィルムを得た。このフィルムは、 $5 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ の電導度を有し、また、十分な強度を有するものであった。

【0035】比較例1
実施例1で得た膜厚 $850\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 60% 、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 換算ガーレ値 130 の多孔質膜をステンレス製密閉反応容器内に導き、三酸化硫黄ガス濃度 5 体積%の条件下、 30°C で 10 分間、気相スルホン化処理を行なって、スルホン酸基含有量 1.4 ミリ当量/g、膜厚 $850\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 58% 、電導度 $1 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ のスルホン化多孔質膜を得た。また、この多孔質膜は、十分な強度を有するが、親水性の乏しいものであった。

【0036】比較例2
実施例2で得た膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 55% 、 $25\text{ }\mu\text{m}$

換算ガーレ値460の多孔質膜をステンレス製密閉反応容器内に導き、三酸化硫黄ガス濃度60体積%の条件下、80℃で30分間、気相スルホン化処理を行なって、スルホン酸基含有量6.0ミリ当量/g、膜厚70μm、空孔率35%、電導度 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のスルホン化多孔質膜を得た。また、この多孔質膜は、十分な親水性を有するが、強度の乏しいものであった。

【0037】比較例3

実施例1で得た膜厚850μm、空孔率60%、25μm換算ガーレ値130の多孔質膜を135℃で5分間熱処理し、空孔の一部を破壊して、膜厚380nm、空孔率16%の膜とした。次に、この空孔率を低減した多孔質膜をステンレス製密閉反応容器内に導き、三酸化硫黄ガス濃度30体積%の条件下、60℃で15分間、気相スルホン化処理を行なって、スルホン酸基含有量1.2ミ

リ当量/g、膜厚390μm、空孔率15%、電導度 10^{-8} S/cm 以下のスルホン化多孔質膜を得た。また、この多孔質膜は、十分な強度を有するが、親水性の乏しいものであった。

【0038】

【発明の効果】以上のように、本発明によるプロトン伝導性多孔質膜は、高い電導度を有し、更に、親水性と強度にすぐれており、例えば、キャパシタにおけるセパレータとして好適に用いることができる。更に、本発明によれば、このような空孔を有するプロトン伝導性多孔質膜を加熱し、溶融して、その空孔を閉塞して、プロトン伝導性無孔性フィルムを得ることができる。このようなプロトン伝導性無孔性フィルムは、固体高分子型燃料電池用固体電解質として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ 識別記号
H01M 8/02
// C08J 5/22 101
H01M 10/40
C08L 23:00

FI (参考)
H01M 8/02 P 5H026
C08J 5/22 101 5H029
H01M 10/40 B
C08L 23:00

(72)発明者 喜井 敬介
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 山村 隆
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA17 MA03 MA11 MA22 MA24
MB09 MB17 MC22X MC74X
NA03 NA05 NA59 PA10 PC01
PC80
4F071 AA14 AA15 AA78 AA81 AF37
AH02 AH15 FA05 FC01
4F074 AA16 AA17 AA28 AB01 CB34
CB43 CC02X CC04Z CD04
CD17 DA02 DA23 DA24 DA49
DA59
4J100 AA02P AA03P AA03Q AA06P
AR11P AS02P AS03P BA56H
CA01 CA04 CA31 DA01 HA61
HB54 HC71 HE01 JA16 JA45
5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 BB10 CX05 EE18 HH04
HH05
5H029 AJ06 AJ11 AM16 CJ11 DJ09
DJ13 EJ12 HJ01 HJ09